PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C09K 3/10, C08K 5/103, C09J 175/04

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

WO 96/33249

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

24. Oktober 1996 (24.10.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/01512

(22) Internationales Anmeldedatum:

9. April 1996 (09.04,96)

(81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

(30) Prioritätsdaten:

195 14 265.9

15. April 1995 (15.04.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ERNST, Wolfgang [DE/DE]; Bahlenstrasse 142, D-40589 Düsseldorf (DE). MAJOLO. Martin [DE/DE]; St.-Martinusstrasse 33, D-41812 Erkelenz (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Beethovenstrasse 1, D-40233 Düsseldorf (DE). DZIALLAS, Michael [DE/DE]; Zwengenbergerstrasse 13b, D-42781 Haan (DE). PODOLA, Tore [AT/DE]; Deusserstrasse 31, D-40789 Monheim (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: MOISTURE-CURING SEALING AND BONDING COMPOUND

(54) Bezeichnung: FEUCHTIGKEITSHÄRTENDE MASSE

(57) Abstract

Described is a moisture-curing sealing and bonding compound made from completely synthetic polymers, the compound containing, to improve its non-sag properties, a triglyceride, either as the sole non-sag agent or in addition to prior art agents. The triglyceride should have a melting point over 40 °C, preferably over 50 °C, and be derived from saturated fatty acids with 8 to 26 C-atoms. Even without using thixotropic agents, compounds can be obtained which do not sag at temperatures over 40 °C. Such joint sealants can be used to fill joints more than 35 mm wide without sagging.

(57) Zusammenfassung

Es wird eine feuchtigkeitshärtende Masse zum Dichten und Kleben auf der Basis von vollsynthetischen Polymeren beschrieben, die zur Verbesserung des Standvermögens zusätzlich zu den bisherigen Mitteln oder auch ausschließlich ein Triglycerid enthält. Das Triglycerid sollte einen Schmelzpunkt von mehr als 40, insbesondere mehr als 50 °C enthalten und sich von gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 26 C-Atomen ableiten. Auch ohne Thixotropiermittel werden so Massen erhalten, die bei Temperaturen von über 40 °C standfest sind. Mit derartigen Fugendichtungsmassen können Fugen mit einer Breite von mehr als 35 mm standfest verfugt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AÜ	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IÈ	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JР	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CA CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
	-	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CG	Kongo Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Słowakci
CH		LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CM	Kamerun	LK	Litauen	TD	Tschad
CN	China	LU	Luxemburg	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	ΤĴ	Tadschikistan
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DE	Deutschland			UA	Ukraine
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UG	Uganda
EE	Estland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	ML	Mali	UZ.	Usbekistan
FI	Finnland	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VIN	* ICHIAIN
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 96/33249 PCT/EP96/01512

<u>"Feuchtigkeitshärtende Masse"</u>

Die Erfindung betrifft eine feuchtigkeitshärtende Masse zum Dichten und Kleben auf der Basis eines vollsynthetischen Polymeren sowie seine Herstellung und Verwendung.

Feuchtigkeitshärtende Dichtungsmassen auf Polyurethanbasis sind dem Fachmann gut bekannt z.B. aus der DE 37 26 547 und der DE 39 43 090. Dort bestehen sie im wesentlichen aus Polyurethanprepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen. Die Standfestigkeit von Fugendichtungsmassen wurde durch den Zusatz von feinteiligen Feststoffen auch Füllstoffe genannt - erzielt. Diese tragen im allgemeinen wesentlich dazu bei, daß die Dichtungsmasse nach der Anwendung einen notwendigen inneren Halt besitzt, so daß ein Auslaufen oder Ausbuchten der Dichtungsmasse aus senkrechten Fugen verhindert wird. Die genannten Zusatz- bzw. Füllstoffe lassen sich in Pigmente und thixotropierende Füllstoffe, auch verkürzt als Thixotropiermittel bezeichnet, einteilen. Bei den Fugendichtungsmassen auf der Basis von Polyurethanprepolymeren müssen an diese Thixotropiermittel zusätzliche Anforderungen gestellt werden. Beispielsweise sollen unerwünschte Reaktionen mit den Isocyanatgruppen ausgeschlossen sein. Daher kommen als Thixotropiermittel im wesentlichen quellfähige Polymerpulver in Betracht. Beispiele sind hierfür Polyacrylnitril, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polyacrylsäureester, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate sowie die entsprechenden Copolymerisate. Besonders gute Ergebnisse lassen sich mit feinteiligem Polyvinylchloridpulver erhalten.

Die Eigenschaft der Polyurethan-Fugendichtungsmasse läßt sich noch weiter verbessern, wenn dem als Thixotropiermittel verwendeten Kunststoffpulver weitere Komponenten zugesetzt werden. Dabei handelt es sich um Stoffe, die unter die Kategorie der für Kunststoffe angewendeten Weichmacher bzw. Quellmittel und Quellhilfsmittel fallen. Dabei ist es jeweils notwendig, die optimale Zusammensetzung der Systeme Prepolymer/Kunststoffpulver/Weichmacher/Quellhilfsmittel zu bestimmen. So dürfen z.B. Weichmacher und Ouellhilfsmittel nicht mit den Isocyanatgruppen des Prepolymer reagieren. Es kommen somit z.B. für Polyvinylchloridpulver als Thixotropiermittel Weichmacher aus der Klasse der Phthalsäureester in Betracht. Beispiele für anwendbare Verbindungen aus dieser Substanzklasse sind Dioctylphthalat, Dibutylphthalat und Benzylbutylphthalat. Weitere Substanzklassen, die die geforderten Eigenschaften erfüllen, sind Chlorparaffine, Alkylsulfonsäureester etwa der Phenole oder Kresole sowie Fettsäureester. Es sind insbesondere Weichmacher auf der Basis von Alkylsulfonsäureestern und Polyvinylchlorid als quellfähiges Polymerpulver bevorzugt.

Mit diesen bekannten Mitteln wird zwar in der Regel eine ausreichende Standfestigkeit erzielt, jedoch könnte sie in bestimmten Fällen besser sein, z. B. bei breiten Fugen oder bei hoher Temperatur. Zusätzlich ist es aus Umweltgründen erstrebenswert, PVC völlig zu ersetzen.

Auch bei Klebstoffen gibt es Anwendungen, bei denen die aufgetragene Form möglichst erhalten bleiben soll, z.B. beim Verkleben in Raupenform an senkrechten Wänden oder beim Auftragen von Fußbodenklebstoffen mit einem Zahnspachtel.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht demnach darin, diese Nachteile weitgehend zu vermeiden und, ohne daß dabei andere Verarbeitungs-

und Gebrauchseigenschaften leiden, das Standvermögen von Massen zum Dichten und Kleben zu verbessern.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die feuchtigkeitshärtenden Massen auf Basis von vollsynthetischen Polymeren mindestens ein Triglycerid ohne OH-Gruppen enthalten.

Vorzugsweise wird ein Triglycerid eingesetzt. Es können aber auch 2 oder 3 Triglyceride verwendet werden.

Als Triglyceride werden Ester des Glycerins bezeichnet, dessen 3 Hydroxy-Gruppen durch gleiche oder verschiedene Carbonsäuren verestert sind.

Vorzugsweise werden aliphatische Carbonsäuren mit nahezu ausschließlich unverzweigter Kohlenstoffkette und mit 8 bis 26, insbesondere mit 10 bis 22 C-Atomen eingesetzt. Diese Fettsäuren können ungesättigt sein, vorzugsweise sind sie jedoch gesättigt und haben außer den COOH-Gruppen keine weiteren funktionellen Gruppen.

Die Triglyceride sollen einen stabilen Schmelzpunkt von mindestens 40, vorzugsweise mindestens 50°C haben und nicht über 90°C liegen.

Konkrete Triglyceride sind demnach: Trimyristin, Tripalmitin, Tristearin, 1-Lauro-dimyristin, 1-Lauro-dipalmitin, 2-Lauro-dipalmitin, 1,3-Dicaprino-stearin, 2-Palmito-distearin, 1,2-Distearo-olein, 1,3-Distearo-olein, 1,3-Dipalmito-elaidin, 1-Stearo-dibehenin, 1-Lauro-2-myristo-3-palmitin, 1-Lauro-2-myristo-3-stearin. Weitere brauchbare Verbindungen sind die Triglyceride folgender Säuren: Laurinsäure, Behensäure und Elaidinsäure.

Die Triglyceride werden in einer Menge von 0,1 bis 50, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 30 und insbesondere von 0,5 bis 2 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Masse insgesamt. Je höher die Konzentration des Triglycerids ist, um so mehr kann auf die üblichen Mittel zur Verbesserung der Standfestigkeit verzichtet werden. Ab 10, vorzugsweise ab 15 kann deren Anteil 0 % sein.

Bei den vollsynthetischen Polymeren handelt es sich um bekannte feuchtigkeitshärtende Polyurethane, Polysulfide, Polyether oder Silicone. Bei den feuchtigkeitsreaktiven Gruppen handelt es sich um Isocyanat- und/oder Siloxan-Gruppen.

Die erfindungsgemäßen feuchtigkeitshärtenden Massen enthalten vorzugsweise Polyurethanprepolymere mit im Mittel zwei oder mehr Isocyanatgruppen pro Molekül. Diese Polyurethanprepolymeren werden hergestellt durch Vermischen von Alkoholen der Funktionaliät 2 und größer mit einem Überschuß an Isocyanatgruppen der Funktionalität 2 und größer. Dabei können durch die Wahl der Einsatzmengen die Eigenschaften der Produkte beeinflußt werden.

Als Polyolkomponenten können sowohl niedermolekulare als auch hochmolekulare Verbindungen eingesetzt werden. Niedermolekulare Verbindungen, die als Polyolkomponenten für Polyurethanprepolymere verwendet werden können, sind beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol, Neopentylglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol sowie Triole wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Trimethylolethan sowie höherfunktionelle Hydroxy-Verbindungen wie Pentaeritrit.

Als höhermolekulare Polyolkomponente werden in der Regel Polyetherpolyole und/oder Polyesterpolyole verwendet. Polyetherpolyole können
durch Umsetzung eines Epoxyds oder Tetrahydrofurans mit einer niedermolekularen Polyolkomponente dargestellt werden, wobei als Epoxyd
beispielsweise Ethylenoxyd, Propylenoxyd, Butylenoxyd, Styroloxyd,
Cyclohexenoxyd, Trichlorbutylenoxyd und Epichlorhydrin und als
Polyol z.B. Verbindungen wie Ethylen-, Diethylen- und Propylenglycol
Verwendung finden.

Polyester als Ausgangsstoffe für Polyurethanprepolymere werden üblicherweise durch Umsetzung von Hydroxylverbindungen mit Carbonsäuren dargestellt. Als Hydroxylverbindungen können die bereits genannten niedermolekularen mehrfunktionellen Hydroxylkomponenten eingesetzt werden. Als Säurekomponente sind Verbindungen wie Adipinsäure, Phthalsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure sowie Tricarbonsäuren geeignet. Auch durch ringöffnende Polymerisation von beispielsweise Epsilon-Caprolacton oder Methyl-epsilon-caprolacton lassen sich geeignete Polyester zur Darstellung von Polyurethanprepolymeren gewinnen. Neben Polyestern und Polyethern als Polyolkomponente können aber auch Naturstoffe, sogenannte oleochemische Polyole oder z.B. Rizinusöl eingesetzt werden.

Im Rahmen der Erfindung sind als Polyole Polyetherpolyole bevorzugt, insbesondere solche Polyetherpolyole, die durch Umsetzung von Glycerin, Propylenoxidaddukten und Polypropylenglycol dargestellt werden können.

Als Isocyanatkomponente können sowohl aromatische als auch aliphatische und/oder cycloaliphatische Isocyanate Verwendung finden. Geeignete Isocyanate mit einer Funktionalität von 2 und größer sind beispielsweise die Isomeren des Toluylendiisocyanats, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Trimethylxyloldiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat oder auch Triisocyanate wie z.B. 4,4',4''-Triphenylmethantriisocyanat. Im Rahmen der Erfindung sind die aromatischen Diisocyanate, insbesondere technisches Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und Toluylendiisocyanat-2,4 (TDI) bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polyurethanprepolymere durch Umsetzung eines Glycerin-propylenoxyd-adduktes und/oder eines Polypropylenglycols mit technischem Diphenylmethandiisocyanat und/oder technischem Toluylendiisocyanat hergestellt. Dabei wird bevorzugt das Isocyanat im Überschuß eingesetzt, so daß das gebildete
Polyurethanprepolymere reaktive NCO-Gruppen enthält.

Zur Verbesserung der Langzeitstabilität gegenüber Witterungseinflüssen enthalten die Massen, insbesondere Fugendichtungsmassen reaktive Polysiloxane. Dabei handelt es sich um Polysiloxane, die in der Kette oder Seitenkette über zumindest eine gegenüber Dichtungsmassenbestandteilen isocvanatterminierten und/oder daraus infolge der Feuchtigkeitshärtung gebildeten Verbindungen verfügen. Dies sind beispielsweise reaktionsfähige Gruppe epoxymodifizierte Polysiloxane, Polyhydrogenalkylsiloxane und/oder silanolmodifizierte Polysiloxane. Unter epoxymodifizierten Siloxanen versteht der Fachmann chemisch reaktive Silikonöle mit modifizierten Epoxyalkylseitengruppen. Desweiteren kann als reaktives Polysiloxan Polymethylwasserstoffsiloxan, Polymethylhydrogensiloxan auch nannt. enthalten sein. Silanolmodifizierte Siloxane sind Alkylsiloxanpolymere, die mindestens eine endständige Silanolgruppe besitzen. Diese sogenannten Silanolöle sind als reaktive Analoge der üblichen Silikonöle anzusehen. In den Fugendichtungsmassen ist bevorzugt hydroxyterminiertes Polydimethylsiloxan enthalten.

Die Standfestigkeit von Massen wird in der Regel durch Zusatz von feinteiligen Feststoffen erzielt. Durch den Aufbau einer inneren Struktur erhält der Dichtstoff nach dem Aufspritzen den notwendigen inneren Halt, so daß das Auslaufen oder Ausbuchten der Dichtstoffpaste aus senkrechten Fugen verhindert wird. Die genannten Zusatzstoffe werden daher auch häufig als thixotropierende Füllstoffe oder Thixotropiermittel bezeichnet. Bei Fugendichtungsmassen auf der Basis von Polyurethan-Prepolymeren müssen an die Thixotropiermittel zusätzliche Anforderungen gestellt werden. So müssen beispielsweise unerwünschte Reaktionen mit den Isocyanatgruppen ausgeschlossen

sein. Daher kommen als Thixotropiermittel im wesentlichen anorganische Füllstoffe wie Kreide und Schwerspat oder quellfähige Polymer-Pulver in Betracht.

Beispiele hierfür sind Polyacrylnitril, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polyacrylsäureester, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate sowie die entsprechenden Copolymerisate. Besonders gute Egebnisse werden üblicherweise mit feinteiligem Polyvinylchlorid-Pulver erhalten.

Die Eigenschaft der Masse läßt sich noch weiter verbessern, wenn dem als Thixotropiermittel verwendeten Kunststoff-Pulver weitere Komponenten zugesetzt werden. Bei diesen Komponenten handelt es sich um Stoffe, die unter die Kategorien der für Kunststoffe angewendeten Weichmacher und Quellmittel fallen. Dabei ist es jeweils notwendig, die optimale Zusammenstellung der Systeme reaktives Polvmer/Kunststoff-Pulver/Weichmacher-Quellhilfsmittel zu bestimmen. Dies wird für den Fachmann keine Schwierigkeiten bereiten. Zu den bei der Auswahl der Komponenten für solche Systeme üblicherweise anzustellenden Überlegungen kommt hier ledigloch die Bedingung hinzu, daß Weichmacher und Quellhilfsmittel nicht mit den reaktiven Gruppen des Polymeren reagieren dürfen. Somit kommen zum Beispiel für PVC als Thixotropiermittel Weichmacher aus der Klasse der Phthalsäureester in Betracht. Beispiele für aus dieser Substanzklasse anwendbare Verbindungen sind das Di-octyl-phthalat, das Dibutyl-phthalat und das Benzyl-butyl-phthalat. Weitere Substanzklassen, die die geforderten Eigenschaften erfüllen, sind Chlorparaffine, Alkylsulfonsäureestser von Phenol und Kresol sowie Fettsäureester. Besonders bevorzugt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Weichmacher auf der Basis eines Alkylsulfonsäureesters und Polyvinylchlorid als quellfähiges Polymer-Pulver.

Als Quellhilfsmittel sind solche niedermolekularen organischen Substanzen einsetzbar, die mit dem Polymerpulver und dem Weichmacher mischbar sind, aber mit den Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymeren nicht reagieren. Derartige Quellhilfsmittel lassen sich den einschlägigen Kunststoff- und Polymer-Handbüchern für den Fachmann entnehmen. Als bevorzugte Quellhilfsmittel für Polyvinylchloridpulver dienen Ester, Ketone, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe sowie aromatische Kohlenwasserstoffe mit Alkylsubstituenten. Die letztgenannten, insbesondere das Xylol, werden als bevorzugte Quellhilfsmittel für Polyvinylchloridpulver im Rahmen der Erfindung verwendet.

Als Pigmente und Farbstoffe in der erfindungsgemäßen Fugendichtungsmasse werden die für diese Verwendungszwecke bekannten Substanzen wie Titandioxid, Eisenoxide und Ruß verwendet.

Zur Verbesserung der Lagerstabilität werden bekanntermaßen den Fugendichtungsmassen Stabilisatoren wie Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Toluolsulfonsäuremethylester, Carbodiimide und/oder Polycarbodiimide zugesetzt. Als besonders gute Stabilisatoren haben sich Olefine mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen erwiesen. Neben der stabilisierenden Wirkung können diese auch Aufgaben von Weichmachern bzw. Quellmitteln erfüllen. Bevorzugt werden Olefine mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere wenn die Doppelbindung in 1,2-Stellung angeordnet ist. Beste Ergebnisse erhält man, wenn die Molekülstruktur dieser Stabilisatoren linear ist.

Daneben können die erfindungsgemäßen Massen noch Katalysatoren wie Dibutylzinndilaurat, -diacetat und/oder Zinn(II)-octoat zur Reaktionsbeschleunigung in katalytisch wirksamen Mengen enthalten. Unter sonstigen Hilfsstoffen im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre sind beispielsweise Härter, Trockner und Haftvermittler zu verstehen.

Das in der erfindungsgemäßen Masse verwendete Gemisch aus feuchtigkeitsreaktiven Polymer, Füllstoff, Weichmacher, Quellhilfsmitteln, Pigmenten und Farbstoffen, reaktiven Polysiloxanen,

Stabilisatoren sowie Katalysatoren und sonstigen Hilfsstoffen ist in Abhängigkeit von den im speziellen Fall an die Masse gestellten Anforderungen gezielt aufeinander abzustimmen.

Bevorzugt im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre sind solche Dichtungsmassen, insbesondere Fugendichtungsmassen, die 20 bis 40, insbesondere 25 bis 35 Gew.-% Polyurethanprepolymere, 0 bis 50, insbesondere 15 bis 35 Gew.-% eines Füllstoffes, insbesondere eines quellfähigen Polymerpulvers, 0 bis 35, insbesondere 20 bis 30 Gew.-% Weichmacher bzw. Quellmittel, 0 bis 10, insbesondere 3 bis 7 Gew.-% Quellhilfsmittel, 0 bis 10, insbesondere 4 bis 9 Gew.-% Pigmente und Farbstoffe, 0 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% Stabilisierungsmittel und 0 bis 12, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% reaktive Polysiloxane und 0 bis 10, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-% Katalysatoren und sonstige Hilfsstoffe sowie 0,5 bis 50, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% an Triglyceriden enthalten.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe basieren vor allem auf feuchtigkeitsreaktiven Polyurethanprepolymeren.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Massen zum Dichten und Kleben empfiehlt es sich, zunächst das Triglycerid mit ca. der gleichen Menge einer weiteren Komponente – z.B. einem Weichmacher, einem Extender, einem Hochsieder ... – unter Erwärmen zu homogenisieren, wobei Rühren nützlich sein kann, aber nicht notwendig ist. Die dabei erhaltene gelartige Mischung wird mit den restlichen Komponenten gemischt.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Fugendichtungsmasse ist es wichtig, folgendermaßen vorzugehen: Die Komponenten werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einem geeigneten Mischgerät, z.B. in einem beheiz- und evakuierbaren Planetendissolver gemischt und erhöhten Temperaturen ausgesetzt. Die maximale Temperatur liegt bis

zu 5 °K über dem Schmelzpunkt des Triglycerids. Erst nach Abkühlen des Produkts wird zweckmäßigerweise der Katalysator zugemischt. Vor dem Abfüllen sollten die Produkte durch Verminderung des Drucks beispielsweise bis zu 20 mbar entgast werden.

Es war überraschend, daß bereits geringe Mengen an Fettsäuretriglycerid die Standfestigkeit bei 45 °C drastisch erhöhen. Ebenso überraschend war es, daß bei hohen Konzentrationen auf sonstige Standmittel ganz verzichtet werden kann. Ein weiterer Vorteil ist der niedrige Dehnspannungswert bei Temperaturen um -20 °C.

Überraschend ist auch, daß Schäume stabilisiert werden. Versetzt man z.B. einen erfindungsgemäßen PUR-Klebstoff mit Luft und evakuiert, so entsteht ein Klebstoff mit Schaumstruktur mit ca. dem 3fachen Volumen der festen Masse. Auch bei normalem Druck bleibt die Schaumstruktur erhalten. Das ist nicht der Fall, wenn kein Triglycerid hinzugefügt wurde.

Schließlich wurde beim erfindungsgemäßen PUR-Klebstoff der Fadenzug verkürzt. Damit sind Vorteile bei der Verarbeitung als spachtelbarer Klebstoff verbunden.

Durch den Zusatz eines Triglycerids gesättigter Fettsäuren zu PUDichtstoffen wird die Standfestigkeit besonders von breiten Fugen
sowie von Über-Kopf-Fugen verbessert. Zusätzlich wird die Standfestigkeit bei Temperaturen über 40 °C verbessert, ohne daß die Verspritzbarkeit verschlechtert wird. Daher erhält man eine größere
Sicherheit bei sommerlichen Temperaturen. Würde man die Standfestigkeit durch eine Erhöhung des PVC-Anteils und/oder Verminderung
des Weichmacher-Anteils erzielen, so würde darunter die Verspritzbarkeit erheblich leiden. Außerdem wäre damit eine unerwünschte Erhöhung der Dehnspannungswerte verbunden, was bei den erfindungsgemäßen Fugendichtstoffen nicht der Fall ist.

Die erfindungsgemäße Lehre wird anhand folgender Beispiele näher erläutert:

Beispiele

Beispiel 1

A) Komponenten der Fugendichtungsmasse

- a) Bei dem Fettsäuretriglycerid handelt es sich um das Glycerinstearat Edenor-NHTi der Fa. Henkel KGaA.
- b) Bei dem PVC-Pulver handelt es sich um das Produkt Solvic 373MC der Fa. Solvay.
- c) Bei dem Weichmacher handelt es sich um Alkylsulfonsäureester mit dem Namen Mesamoll der Fa. Bayer.
- d) Bei den Quellhilfsmitteln handelt es sich um Xylol.
- e) Bei den Pigmenten handelt es sich um Titandioxid der Fa. Kronos Titan.
- f) Bei den Viskositätsstabilisatoren handelt es sich um Olefine der Fa. Gulf.
- g) Bei den UV-Schutzmitteln handelt es sich um Benzotriazolderivate mit dem Namen Tinuvin 328 der Fa. Ciba-Geigy.
- h) Bei dem Katalysator handelt es sich um Dibutylzinndilaurat mit dem Namen Standere TL der Fa. Akzo.
- i) Bei dem PU-Prepolymeren handelt es sich um ein Produkt der Fa. Sichel.

B) Herstellung der Fugendichtungsmassen

Aus den obigen Komponenten in den unten angegebenen Mengen (in Gewichtsteilen) wurden auf folgende Weise die Fugendichtungsmassen Abis Dhergestellt:

- 13 -

Komponenten	Fugendichtungsmassen			
	A	В	C	D
Polyurethan-Prepolymer	2500	2500	2500	2500
Polyvinylchlorid-Pulver	2900	2900	2900	2900
Weichmacher	2200	2200	2200	2200
Pigmente	1200	1200	1200	1200
Quellhilfsmittel	520	520	520	520
Viskositätsstabilisator	500	500	500	500
UV-Schutzmittel	80	80	80	80
Katalysator	1	1	1	1
Fettsäuretriglycerid	0	100	150	200

C) <u>Untersuchungen</u>

Diese Dichtstoffe wurden folgenden Prüfungen unterworfen:

- a) Dehnspannungswert nach DIN 52455-NWT-1-A2-100.
- b) Standvermögen nach DIN 52454-ST-U26-70.
- c) Standvermögen analog zu DIN 52454-ST-U26-70 mit folgenden Abweichungen:
- 4-Profile mit den Abmessungen L:B:T = 250:50:25 mm
- Hinterfüllmaterial ist nicht-fixiertes PE-Band

 Dichtstoff, Verarbeitungspistole, U-Profile werden bei 45°C gelagert. Die Einbringung des Dichtstoffes in die Profile erfolgt bei 45°C. Die U-Profile werden bei 45°C senkrecht aufgehängt.

D) <u>Ergebnisse</u>

standfest: Die Fugendichtungsmasse blieb völlig in der Fuge. Sie zeigte unten lediglich eine Ausbuchtung.

ausgelaufen: Die Fugendichtungsmasse war völlig aus der Fuge ausgelaufen.

	Dichtstoff	A	В	С	D
Prūfung					
a) [N/mm	2]	0,25	0,23	0,24	0,23
b) [mm]		<2 mm	<2 mm	<2 mm	<2 mm
c)		ausge- laufen	stand- fest	stand- fest	stand- fest

Beispiel 2

A) Die Komponenten

- a) Als Entwässerungsmittel wurde eingesetzt Tosylisocyanat mit dem Namen Zusatzmittel TI der Fa. Bayer.
- b) Als Silan-Haftvermittler wurde eingesetzt Glycidyloxypropyltrimethoxysilan mit dem Namen Silan A187 der Fa. Union Carbide.

Im übrigen waren die Komponenten identisch mit denen von Beispiel 1.

B) <u>Herstellung der erfindungsgemäßen Fugendichtungsmasse</u>

Aus den in der folgenden Tabelle angegebenen Komponenten wurde ein Füllstoff hergestellt, dem alle Ausgangskomponenten in einem Vakuumplanetendissolver mit hoher Drehzahl dispergiert wurden, bis eine Mindesttemperatur von 50 °C erreicht wurde. Dann wurde entgast und abgefüllt.

PU-Prepolymere	14250
TiO ₂ -Pigment	1500
UV-Schutzmittel	170
Entwässerungsmittel	40
Silan-Haftvermittler	40
Katalysator	1
Fettsäuretriglycerid	4000

C) <u>Ergebnisse</u>

Es wurde eine PVC-freie Dichtungsmasse mit folgenden technischen Daten erhalten, wobei nicht nur das Standvermögen, sondern auch der Dehnspannungswert nach Untersuchung Nr. 1 mit 0,11 N/mm 2 besonders bemerkenswert ist.

a)	Dehnspannungswert nach DIN 52455-NWT-1-A2-100:	0,11 N/mm ²
b)	Dehnspannungswert nach DIN 52455-WL-1-V6-100:	0,48 N/mm ²
c)	Standvermögen nach DIN 52454-ST-U26-50:	1,5 mm
d)	Rückstellvermögen nach DIN 52458-BR-1-V6-150:	83 %
	Bruchdehnung in Anlehnung an DIN 52455-NWT-1-A2:	>900 %

Patentansprüche

- Feuchtigkeitshärtende Masse zum Dichten und Kleben auf Basis von vollsynthetischen Polymeren, die gewünschtenfalls Füllstoffe, Weichmacher und/oder weitere Additive enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Triglycerid ohne OH-Gruppen enthält.
 - 2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Triglyceride einen Schmelzpunkt von mehr als 40 °C, insbesondere von mehr als 50 °C haben.
 - 3. Masse nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurekomponenten in dem Triglycerid gleiche oder ungleiche gesättigte Fettsäuren mit 8 bis 26 C-Atomen ohne weitere funktionellen Gruppen außer der COOH-Gruppen sind.
 - 4. Masse nach den Ansprüchen 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch mindestens ein Triglycerid aus folgender Gruppe: Trimyristin, Tripalmitin, 1-Lauro-dimyristin, 1-Lauro-dipalmitin, 2-Laurodipalmitin, 1,3-Dicaprino-stearin, 2-Palmito-distearin, 1,2-Distearo-olein, 1,3-Distearo-olein, 1,3-Dipalmito-elaidin, 1-Stearo-dibehenin, 1-Lauro-2-myristo-3-palmitin, 1-Lauro-2myristo-3-stearin.
 - 5. Masse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Triglycerid in einer Menge von 0,1 bis 50, insbesondere von 0,2 bis 30 und vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% enthalten, bezogen auf die Masse insgesamt.
 - Dichtungsmasse, insbesondere Fugendichtungsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 0.5 bis 50 Gew.-% Triglycerid,

- 20 bis 40 Gew.-% Polyurethanprepolymere, Polysulfid, Polyether oder Silicon mit feuchtigkeitsreaktiven Gruppen.
- 0 bis 50 Gew.-% Füllstoff, insbesondere quellfähiges Polymerpulver
- 0 bis 35 Gew.-% Weichmacher (Quellmittel),
- 0 bis 10 Gew.-% Quellhilfsmittel,
- 0 bis 10 Gew.-% Pigmente und Farbstoffe,
- 0 bis 12 Gew.-% reaktives Polysiloxan,
- 0 bis 10 Gew.-% Stabilisierungsmittel und
- 0 bis 10 Gew.-% Katalysatoren und sonstige Hilfsstoffe enthält, wobei sich die Gew.-% auf die Dichtungsmasse insgesamt bezieht.
- 7. Fugendichtungsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 - 1 bis 5 Gew.-% eines Triglycerids,
 - 25 bis 35 Gew.-% Polyurethanprepolymere
 - 15 bis 35 Gew.-% mindestens eines Füllstoffes, insbesondere eines quellfähigen Polymerpulvers,
 - 20 bis 30 Gew.-% mindestens eines Weichmachers (Quellmittel),
 - 3 bis 7 Gew.-% mindestens einers Quellhilfsmittels,
 - 4 bis 9 Gew.-% mindestens eines Pigmentes oder Farbstoffes,
 - 1 bis 10 Gew.-% mindestens eines reaktiven Polysiloxans,
 - 1 bis 5 Gew.-% mindestens eines Stabilisierungsmittels und
 - 0,01 bis 2 Gew.-% mindestens eines Katalysators oder eines sonstigen Hilfsstoffes enthält, wobei sich die Gew.-% auf die Fugendichtungsmase insgesamt bezieht.
- 8. Dichtungsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyurethanprepolymer ein Umsetzungsprodukt eines Polyetherpolyols mit einem Überschuß eines Diisocyanats enthalten ist.

- Dichtungsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als quellfähige Polymerpulver Isocyanatinerte Polymere, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC) enthalten sind.
- 10. Dichtungsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher Chlorparaffine und/oder PVC-Weichmacher, insbesondere weichmachende Ester wie Phthalsäureester und Alkylsulfonsäureester, enthalten sind.
- 11. Dichtungsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Quellhilfsmittel organische Lösungsmittel wie Ester, Ketone, aliphatische Kohlenwasserstoffe und - insbesondere aromatische - Kohlenwasserstoffe, eingesetzt werden.
- 12. Dichtungsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisatoren C_8 bis C_{20} -Olefine, insbesondere ethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, bevorzugt ohne Molekülverzweigung, enthalten sind.
- 13. Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 auf der Basis eines Polyurethanprepolymeren.
- 14. Masse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet durch eine stabile Schaumstruktur.
- 15. Herstellung der Masse nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das Triglycerid mit ca. der gleichen Menge einer weiteren Komponente
 - z.B. eines Weichmachers, eines Extenders, eines Hochsieders
 ... unter Erwärmen sowie eventuell unter Rühren homogenisiert

und diese gelartige Mischung mit den restlichen Komponenten mischt.

- 16. Herstellung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - die Komponenten vorlegt außer den Katalysator, den Haftvermittler und einen Teil – insbesondere 30 bis 60 % – des Prepolymeren,
 - bei schnellaufendem Rührwerk unter Vakuum auf Temperaturen von ca. 5 °C über den Schmelzpunkt des Triglycerids erhitzt,
 - die Masse langsam abkühlen läßt und

ン

- den Rest des Prepolymeren sowie den Katalysator und den Haftvermittler zumischt und homogenisiert.
- 17. Verwendung der Fugendichtungsmasse nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 12 für Fugen mit einer Breite von mehr als 35 mm, insbesondere mehr als 50 mm und für Über-Kopf-Fugen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No PCT/EP 96/01512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09K3/10 C08K5/103 C09J175/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K C08K C09J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. DE,A,22 20 401 (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 8 Х 1.5 November 1973 see the whole document Α DATABASE WPI 1 Week 9429 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-238640 XP002009358 & JP,A,06 172 163 (SEKISUI CHEM IND.) see abstract Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. IX I Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person stilled document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 25 July 1996 1 9, 08, 96 Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ripwijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Authorized office Fax: (+ 31-70) 340-3016 Puetz, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

inu .onal Application No PCT/EP 96/01512

		PCT/EP 96/01512	
	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	DATABASE WPI Week 9332 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-253930 XP002009359 & JP,A,05 174 653 (HITACHI CHEM) see abstract	1,6	
Α	EP,A,O 457 088 (RHEIN-CHEMIE RHEINAU GMBH) 21 November 1991 see claims; examples	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 10, 7 March 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 109227, SHINTANI ET AL.: "two-component polyurethane adhesive compositions" XP002009357 see abstract & JP,A,05 263 061 (TAKAO CHEMICAL CO LTD)	1,6,13	
A	DE,A,39 43 090 (HENKEL KGAA) 4 July 1991 cited in the application see the whole document	1,6,8-12	
A	DE,A,37 26 547 (HENKEL KGAA) 23 February 1989 cited in the application see the whole document	1,6,8-12	
A	DE,A,40 32 843 (HENKEL KGAA) 23 April 1992 see the whole document		

1

Form PCT/ISA/218 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No PCT/EP 96/01512

Patent document cited in search report	Publication date	Patent fami member(s	ly	Publication date
DE-A-2220401	08-11-73	FR-A,B 2 GB-A- 1	2181922 418571 304844 400090	07-12-73 24-12-75 09-10-73 13-03-78
EP-A-457088	21-11-91	DE-D- 59 ES-T- 2 JP-A- 7	015297 103393 063397 076650 141978	14-11-91 08-12-94 01-01-95 20-03-95 25-08-92
DE-A-3943090	04-07-91	CA-A- 20 DE-D- 59 WO-A- 9 EP-A- 00 ES-T- 20 JP-T- 59	128154 072751 009702 109893 507789 076512 502686 286787	15-10-95 28-06-91 26-10-95 11-07-91 14-10-92 01-11-95 13-05-93 15-02-94
DE-A-3726547	23-02-89	DE-A- 38 EP-A- 03 ES-T- 20 JP-A- 10	315445 378778 303136 953639 970581 910242	30-03-93 08-04-93 15-02-89 01-08-94 16-03-89 20-03-90
DE-A-4032843	23-04-92	WO-A- 92 EP-A- 05 JP-T- 65	094297 207017 553127 601970 882647	17-04-92 30-04-92 04-08-93 03-03-94 17-01-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

.onales Aktenzeichen PCT/EP 96/01512

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C09K3/10 C08K5/103 C09 C09J175/04 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K C08K C09J Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie* Betr. Anspruch Nr. X DE,A,22 20 401 (CHEMISCHE WERKE HÜLS) 1,5 8.November 1973 siehe das ganze Dokument Α DATABASE WPI 1 Week 9429 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-238640 XP002009358 & JP,A,06 172 163 (SEKISUI CHEM IND.) siehe Zusammenfassung X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentiamilie * Berondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik defimert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verstandnis des der E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden -y-Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tängkeit berühend betrachtet werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie usgeführt) ausgeigung.

O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht dem beanspruchten Priontätsdatum veröffentlicht worden ist werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder menrer Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebra diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist dem beanspruchten Priontätsdatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 25.Juli 1996 1 9, 08, 96 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Ripswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016 Puetz, C Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Jonales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01512

		PCT/EP 96/01512
C.(Fortsetzu	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategone*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Tale Betr. Anspruch Nr.
A .	DATABASE WPI Week 9332 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-253930 XP002009359 & JP,A,05 174 653 (HITACHI CHEM) siehe Zusammenfassung	1,6
Α	EP,A,O 457 088 (RHEIN-CHEMIE RHEINAU GMBH) 21.November 1991 siehe Ansprüche; Beispiele	1
Α	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 120, no. 10, 7.März 1994 Columbus, Ohio, US; abstract no. 109227, SHINTANI ET AL.: "two-component polyurethane adhesive compositions" XP002009357 siehe Zusammenfassung & JP,A,05 263 061 (TAKAO CHEMICAL CO LTD)	1,6,13
A	DE,A,39 43 090 (HENKEL KGAA) 4.Juli 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1,6,8-12
A	DE,A,37 26 547 (HENKEL KGAA) 23.Februar 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1,6,8-12
A	DE,A,40 32 843 (HENKEL KGAA) 23.April 1992 siehe das ganze Dokument	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Inte onales Aktenzeichen
PCT/FP 96/01512

Im Desharahari a		PCT/EP 96/01512		
Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE-A-2220401	08-11-73	FR-A,B 2181922 GB-A- 1418571 NL-A- 7304844 SE-B- 400090	07-12-73 24-12-75 09-10-73 13-03-78	
- EP-A-457088	21-11-91	DE-A- 4015297 DE-D- 59103393 ES-T- 2063397 JP-A- 7076650 US-A- 5141978	14-11-91 08-12-94 01-01-95 20-03-95 25-08-92	
DE-A-3943090	04-07-91	AT-T- 128154 CA-A- 2072751 DE-D- 59009702 WO-A- 9109893 EP-A- 0507789 ES-T- 2076512 JP-T- 5502686 US-A- 5286787	15-10-95 28-06-91 26-10-95 11-07-91 14-10-92 01-11-95 13-05-93 15-02-94	
DE-A-3726547	23-02-89	CA-A- 1315445 DE-A- 3878778 EP-A- 0303136 ES-T- 2053639 JP-A- 1070581 US-A- 4910242	30-03-93 08-04-93 15-02-89 01-08-94 16-03-89 20-03-90	
DE-A-4032843	23-04-92	CA-A- 2094297 W0-A- 9207017 EP-A- 0553127 JP-T- 6501970 US-A- 5382647	17-04-92 30-04-92 04-08-93 03-03-94 17-01-95	